

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-350356
(43)Date of publication of application : 21.12.1999

(51)Int.CI. D06M 15/31
C08J 5/06
// D06M101:34

(21)Application number : 11-077374
(22)Date of filing : 23.03.1999

(71)Applicant : TORAY IND INC
(72)Inventor : KANDA YASUMI
TANIGUCHI MASAHIRO
SATO YASUHIRO

(30)Priority

Priority number : 10 84440 Priority date : 30.03.1998 Priority country : JP
10 84466 30.03.1998 JP

(54) PRODUCTION OF FIBER FOR REINFORCING RUBBER AND RUBBER HOSE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a flexible fiber for reinforcing rubbers, used as a reinforcing material for chlorinated polyethylene rubbers and epichlorohydrin-based rubbers excellent in heat resistance and rubber products such as rubber hoses and having excellent adhesiveness between the rubbers and the fibers.

SOLUTION: This method for producing rubber-reinforcing fiber comprises applying an adhesive treating agent containing a mixture of a resorcin-formaldehyde initial condensate with acrylonitrile-butadiene-based copolymer rubber latex and/or carboxyl group-modified acrylonitrile-butadiene-based copolymer rubber latex to polyamide fiber or polyester fiber and heat-treating the fiber. This rubber hose is obtained by reinforcing a chlorinated polyethylene-based rubber or an epichlorohydrin-based rubber with a rubber-reinforcing fiber obtained by the above producing method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-350356

(43)公開日 平成11年(1999)12月21日

(51)Int.Cl.⁶
D 0 6 M 15/31
C 0 8 J 5/06
// D 0 6 M 101:34

識別記号
CEQ

F I
D 0 6 M 15/31
C 0 8 J 5/06
CEQ

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全12頁)

(21)出願番号 特願平11-77374
(22)出願日 平成11年(1999)3月23日
(31)優先権主張番号 特願平10-84440
(32)優先日 平10(1998)3月30日
(33)優先権主張国 日本 (JP)
(31)優先権主張番号 特願平10-84466
(32)優先日 平10(1998)3月30日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(72)発明者 神田 やすみ
愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内
(72)発明者 谷口 雅春
愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内
(72)発明者 佐藤 康裕
愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内

(54)【発明の名称】ゴム補強用繊維の製造方法およびゴムホース

(57)【要約】

【課題】耐熱性のすぐれた塩素化ポリエチレンゴムやエピクロルヒドリン系ゴムと、ゴムホースなどのゴム製品の補強材として使用される繊維であって、上記ゴムとの間ですぐれた接着性を有し、しかも柔軟なゴム補強用繊維の製造方法を提供する。

【解決手段】レゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物とアクリロニトリルーブタジエン系共重合体ゴムラテックスおよび/またはカルボキシル基変性クリロニトリルーブタジエン系共重合体ゴムラテックスとの混合物を含有する接着処理剤をポリアミド繊維またはポリエスチル繊維に付与し、熱処理することを特徴とするゴム補強用繊維の製造方法。上記の製造方法で得られたゴム補強用繊維で塩素化ポリエチレン系ゴムまたはエピクロルヒドリン系ゴムが補強されてなることを特徴とするゴムホース。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 レゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物とアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックスおよび/またはカルボキシル基変性アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックスとの混合物を含有する接着処理剤をポリアミド繊維またはポリエステル繊維に付与し、熱処理処理することを特徴とするゴム補強用繊維の製造方法。

【請求項2】 アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックスおよび/またはカルボキシル基変性アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックスが、アクリロニトリルを25～42重量%共重合成分として含有する共重合体ラテックスであることを特徴とする請求項1に記載のゴム補強用繊維の製造方法。

【請求項3】 ポリエステル繊維がエポキシ化合物を含む処理剤を付与されたものであることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載のゴム補強用繊維の製造方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の製造方法で得られたゴム補強用繊維で塩素化ポリエチレン系ゴムまたはエピクロルヒドリン系ゴムが補強されてなることを特徴とするゴムホース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、動力伝達ベルト、搬送用ベルトおよびゴムホースなどに用いられるゴム補強用繊維の製造方法およびゴムホースに関するものである。さらに詳しくは、塩素化ポリエチレン系ゴムまたはエピクロルヒドリン系ゴムを繊維で接着補強してなるゴム製品のゴムと繊維との接着性、繊維の柔軟性にすぐれたゴム補強用繊維の製造方法およびゴムと補強繊維との接着性が良好なゴムホースに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 タイヤコード、動力伝達ベルト、搬送用ベルトおよびゴムホースなど、各種産業用途のゴム製品の補強材としては、ポリアミド繊維、ポリエステル繊維、ポリビニルアルコール繊維、およびレーヨン繊維などの合成繊維が従来から一般的に使用されてきた。

【0003】 その中でも、ポリヘキサメチレンアジパミド (N66) で代表されるポリアミド繊維は、高強力、高接着性を有し、耐久性に優れている等の特性を有しているので、従来からゴム製品の補強用繊維として用いられており、ゴムホースの具体的用途としては、ラジエターホース、ヒーターホース、オイルホース、パワステアリングホースおよび燃料ホースなどの自動車ホースが挙げられる。また、ポリエチレンテレフタレートで代表されるポリエステル繊維は、強度、モジュラスが大きく、伸度、クリープが小さくかつ疲労性に優れている等の物理的特性を有しており、従来からゴム製品の補強用繊維として用いられており、ゴムホースの具体的用途として

は、燃料ホース、エアコンホースおよびブレーキホースなどの自動車ホースが挙げられる。

【0004】 一方、近年の自動車のエンジンルームの高温化やメンテナスフリー化に伴い、自動車用ゴムホースのさらなる耐熱性および耐久性の向上が求められており、耐熱性の優れたゴム素材への転換が進んでおり、例えば、従来はクロロブレンゴム (CR) が主に用いられてきた用途においても、さらに耐熱性がすぐれた塩素化ポリエチレン (CPE) 系ゴムやエピクロルヒドリン (CO) 系ゴムを用いる検討がなされている。

10

【0005】 ところで、自動車用ゴムホースなどのゴム製品の補強材として繊維を用いる場合、その機能を十分発揮させるために、繊維とゴムとを強固に接着させる必要がある。一般に、繊維とゴムとを接着させる場合には、繊維に接着処理剤であるレゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物 (RF) とゴムラテックス (L) との混合物 (RFL) を付与し、乾燥、ベーキングして処理コードを得たのち、この処理コードとゴムとを加硫接着するという方法が用いられる。

20

【0006】 しかるに、従来のRFLを付与した繊維では、塩素化ポリエチレン系ゴムやエピクロルヒドリン系ゴムに対する強固な接着性を得ることは困難であったため、これらのゴムを用いた繊維補強ゴム製品、とくにゴムホース用途への展開は進んでいないのが実情であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果達成されたものである。したがって、本発明の課題は、

30

塩素化ポリエチレン系ゴムやエピクロルヒドリン系ゴムとの接着性、柔軟性がすぐれたゴム補強用繊維の製造方法およびこの繊維の製造方法で得られる繊維で補強された接着性が良好なゴムホースを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため、本発明のゴム補強用繊維の製造方法は主として次の構成を有する。すなわち、レゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物とアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックスおよび/またはカルボキシル基変性アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックスとの混合物を含有する接着処理剤をポリアミド繊維またはポリエステル繊維に付与し、熱処理処理することを特徴とするゴム補強用繊維の製造方法である。

40

【0009】 また、本発明のゴムホースは、主として次の構成を有する。すなわち、上記の製造方法で得られたゴム補強用繊維で塩素化ポリエチレン系ゴムまたはエピクロルヒドリン系ゴムが補強されてなることを特徴とするゴムホースである。

【0010】

50

【発明の実施の形態】 以下に本発明について詳述する。

本発明でいう塩素化ポリエチレン (CPE) 系ゴムとは、ポリエチレンを水中サスペンション法により塩素化することにより合成されるものであり、通常その塩素含有量が 30 ~ 40 重量% 程度のものである。本発明の効果を阻害しない範囲であれば、ニトリルゴムやアクリルゴムなどの他のゴムをブレンドして用いてもよい。塩素化ポリエチレン系ゴムは二重結合が存在しないため、硫黄単独加硫は難しく、加硫方法としては金属酸化物と多硫黄含有促進剤を併用したものが好ましく使用される。

【0011】また、本発明でいうエピクロロヒドリン (CO) 系ゴムとは、エピクロロヒドリンのカチオン単独重合、またはアリルグリシジルエーテルとの共重合で合成されたゴムやエピクロロヒドリンとエチレンオキシドとを約等モル共重合したエピクロロヒドリン-エチレンオキシドゴムをいう。また、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、ニトリルゴムやアクリルゴムなどの他のゴムをブレンドして用いてもよい。エピクロロヒドリン (CO) 系ゴムには二重結合が存在しないため、硫黄単独加硫は難しく、加硫を行う場合には側鎖のクロルメチル基を利用するジアミン系、イミダゾリン系、チオウレア系およびトリアジン系などの加硫系が好ましく使用される。

【0012】本発明で使用されるポリアミド繊維とは、脂肪族ポリアミドを素材としてなるマルチフィラメントであり、具体的にはポリε-カプロラクタム (N6) やポリヘキサメチレンアジパミド (N66) などが挙げられるが、強力や耐熱性の点からヘキサメチレンアジパミド (N66) の繰り返し単位が 9.5 モル% 以上であり、蟻酸相対粘度が 3.0 以上である N66 繊維が好ましく使用される。また、本発明の効果を損なわない程度に共重合成分を含むポリアミドのコポリマーであってもよい。さらには、製糸性改善や最終製品の品質改善のために、共重合成分を添加したり、その他顔料などの粒子を添加したポリアミドであっても何ら差し支えない。具体的な共重合成分としては、ε-カプロラクタム、テトラメチレンアジパミド、ヘキサメチレンセバカミド、ヘキサメチレンイソフタラミド、テトラメチレンテレフタラミド、およびキシリレンフタラミドなどが挙げられる。また、汚染性を改善するために、特許第2,821,487 号に記載されるようなアルカリ金属塩を含有するスルホン化した共重合ポリアミドを使用してもよい。

【0013】なお、原料ポリアミド中には、必要に応じて鮑消し剤、例えば酸化チタン、上記着色用顔料などに加えて、染料、耐候剤、耐熱剤、老化防止剤、および酸化防止剤などの慣用の添加剤を併用添加してもよい。ポリアミド繊維の製糸方法は、糸糸・延伸を二段階に分けて行なう方法であっても、またこの両工程を一段階で行なう方法であってもよい。

【0014】本発明で使用されるポリエステル繊維は、エチレンテレフタレートを主たる繰り返し単位とするジ

カルボン酸とグリコールからなるポリエステルを素材としてなるマルチフィラメントであり、ジカルボン酸成分の 90 モル% 以上がテレフタル酸からなり、グリコール成分の 90 モル% 以上がエチレングリコールからなる、ポリエチレンテレフタレートが好適である。またイソフタル酸成分等を共重合しないポリエチレンテレフタレートや無機粒子等の添加剤を実質的に含有しないポリエチレンテレフタレートであることが好ましい。さらに、ポリエステル繊維の強度およびゴム中の劣化特性を確保

10 するうえで、極限粘度が 0.80 以上でカルボキシル基末端の量が 20 当量/トン以下、さらには 18 当量/トン以下であるものが、耐熱性、耐加水分解性に優れてい 10 点で好ましい。極限粘度の上限は溶融紡糸が可能であれば特に限定する必要はないが、通常は 1.2 以下が好ましい。ポリエステル繊維の製糸方法は、糸糸・延伸を二段階に分けて行なう方法であっても、またこの両工程を一段階で行なう方法であってもよい。

【0015】該ポリエステル繊維の接着性を向上させるために、製糸工程でエポキシ化合物やブロックドイソシアネート化合物やアミン化合物などを付与しても良い。また、製糸工程で原糸を巻取った後、下記 RFL 接着処理剤を付与する前に、エポキシ化合物を含む液を付与してもよい。

【0016】なお、本発明で用いるポリアミド繊維またはポリエステル繊維とは、上記繊維を素材としてなるフィラメント糸の他、このフィラメント糸からなるコード、織物および織布などの形態をも含むものであり、繊維の収束性を向上させるために撚りをかけるほうが好ましいが、実質的に無撚りの状態でもかまわない。後述する接着処理剤による処理は、その任意の形態の繊維に施されればよい。

【0017】本発明に使用される接着処理剤は、レゾルシン・ホルムアルデヒドの初期縮合物 (RFL) とゴムラテックス (L) との混合物を固形分として含有するものであり、以下、RFL と記する。本発明において、接着処理剤とする RFL のゴムラテックス成分としては、アクリロニトリル-ブタジエン系共重合体ゴムラテックス (NBR ラテックス) および/またはカルボキシル基変性アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス (以下、カルボキシル基変性 NBR ラテックスまたは CNBR ラテックス) が用いられる。NBR ラテックスはアクリロニトリルおよびブタジエンを乳化重合して製造される。

【0018】カルボキシル基変性 NBR ラテックスは、ラテックス中のゴム成分をエチレン系不飽和酸で変性したものであり、一般的にアクリロニトリル、ブタジエンおよびアクリル酸を乳化重合して製造される。その中でもエチレン系不飽和カルボン酸で変性されたカルボキシル基変性 NBR ラテックスは、RFL の安定性に優れており、特に好ましい。

【0019】接着処理剤のゴムラテックス成分として、アクリロニトリルーブタジエン系共重合体ゴムラテックスの代わりに、ポリブタジエンラテックス（P B ラテックス）、スチレンーブタジエン系共重合体ゴムラテックス（S B R ラテックス）、ビニルビリジンースチレンーブタジエン共重合体ゴムラテックス（V P ラテックス）、ブチルゴムラテックス（I I R ラテックス）、アクリレート系ゴムラテックスおよび天然ゴムラテックス（N R ラテックス）、クロロプロレン系ゴムラテックス（C R ラテックス）などの他のゴムラテックスを用いた場合には、塩素化ポリエチレン系ゴム、エピクロルヒドリン系ゴムと繊維との良好な接着性が得られない。

【0020】本発明においては、ラテックス成分として、アクリロニトリルーブタジエン系共重合体ゴムラテックスおよび／またはカルボキシル基変性アクリロニトリルーブタジエン共重合体ラテックスのみを使用することが好ましいが、本発明の効果を妨げない範囲であれば、ラテックス固形分100重量部のうち先述した他のラテックスを10重量部以下との範囲で混合してもよい。

【0021】アクリロニトリルーブタジエン系共重合体ゴムラテックスおよび／またはカルボキシル基変性アクリロニトリルーブタジエン共重合体ラテックスの中でも特に、ゴム固形分としてアクリロニトリルを25～42重量%、さらには31～35重量%共重合成分として含有する共重合体ラテックスであることが好ましい。アクリロニトリル含有量をこの範囲とすることで特に優れた接着性を得ることができる。

【0022】該ラテックスの平均粒子径は、0.2μm以下さらには0.15μm以下の場合にRFLの安定性に優れるので好ましい。

【0023】本発明で使用される接着処理剤において、レゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物とは、アルカリ触媒または酸触媒の存在下で、レゾルシンとホルムアルデヒドを縮合させたものであって、レゾルシンとホルムアルデヒドのモル比が1:0.3～1:5.0、特に1:1.0～1:3.0の範囲であることが好ましい。繊維／ゴム複合体が自動車等に使われるゴムホースであった場合には、レゾルシンとホルムアルデヒドのモル比を該範囲とすることで、ゴムホースに使用される際にも高い接着性が確保でき、しかも繊維を柔らかく仕上げることができ、ホースの製造工程で粘着性のカスが発生しにくく工程安定性が確保しやすい。

【0024】さらには、レゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物として、あらかじめジヒドロキシベンゼンとホルムアルデヒドとを無触媒または酸性触媒の下で反応させて得られるノボラック型の樹脂を用いることが好ましい。具体的には、この化合物は、例えばレゾルシン1モルに対してホルムアルデヒド0.7モル以下とで縮合した化合物（例えば、商品名“スミカノール700”登録商標、住友化学（株）製）である。該レゾルシンとホ

ルムアルデヒドのノボラック型縮合物を使用するに際しては、アルカリ触媒水分散液に溶解後、ホルムアルデヒドを添加し、レゾルシンとホルムアルデヒドのモル比を1:1～1:5に調整することが好ましい。

【0025】また、本発明で使用される接着処理剤において、レゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物（R F）とゴムラテックス（L）の固形分重量比の好適な範囲はR F/L=1/4～1/8である。レゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物の比率をかかる好ましい範囲とすると、繊維を柔らかくでき、しかも、ゴムとの接着性を優れたものとできる。

【0026】本発明においては、接着処理剤としてのR F Lを一段で付与する1浴処理によって繊維に付与することも、また、該R F Lを第1接着処理剤と第2接着処理剤の二段に分けて繊維に付与する2浴処理によって繊維に付与することもできる。

【0027】また、本発明で使用される接着処理剤には、特開昭61-19878号公報等に記載されているようにポリオルガノシロキサン化合物や酸化ポリエチレンワックスや酸化ポリプロピレンワックス等の滑剤としての成分を添加することも可能である。なかでも、ポリオルガノシロキサン化合物がすぐれしており、分子量1000～2000のものが含まれていることが好ましい。このように、ポリオルガノシロキサン化合物を含有する接着処理剤とすることで、繊維／ゴム複合体の製造工程の各種ガイドと繊維との摩擦抵抗を下げることや繊維が通過した箇所へのカスの蓄積を抑制することが可能となる。ポリオルガノシロキサン化合物のなかでも、ポリジメチルシロキサンが特に好ましい。

【0028】接着処理剤の総固形分濃度は、5～20%、さらには7～15%で使用するのが好ましい。総固形分濃度をかかる範囲とすると、液の安定性を良好に保つことができる。接着処理剤を繊維に付着させる手法としては、浸漬、ノズル噴霧、ローラーによる塗布などの任意の手法を採用することができる。

【0029】繊維への接着処理剤の付着率はゴム／繊維複合体製品の必要とする接着性に応じて適宜選定される。特に、本発明により得られる繊維がゴムホースの補強糸として使用される場合には、乾燥重量比で繊維に対し0.5～10.0重量%、さらには2.0～5.0重量%の範囲とするのが好ましい。かかる範囲とすると場合は接着力を優れたものとするとともに、繊維の収束性を良くでき、ホース製造工程の工程通過性を優れたものとでき、しかも繊維を柔らかくでき、ホースの品質を優れたものとできる。

【0030】次に、本発明のゴム補強用繊維の製造手順の例について説明する。まず、繊維を接着処理剤に浸漬させ、70～150℃程度の温度で乾燥した後、170～250℃程度の温度で熱処理する。

【0031】R F Lが固化せずローラーに付着して繊維

への付着量が減少するのを防ぐと共に、RFLの付着ムラが生じてゴムとの接着性が悪くなるのを防ぎ、さらにブリスター（カス）が発生するのを防ぐ観点から、上記温度範囲で乾燥することが好ましい。また、ゴムとの接着性が低下するのを防ぐ一方、RFLが劣化してゴムとの接着性が低下するのを防ぐ観点からも、上記温度範囲で熱処理することが好ましい。

【0032】次に、本発明のゴムホースについて説明する。本発明のゴムホースの形状としては、従来から周知のものを適用することができるが、内層ゴムの上に1層または2層以上に補強用繊維を巻き回し、その上に外層ゴムを被覆したものが好ましい。

【0033】補強用繊維の巻き回し方法としては、一方の繊維と他方の繊維が上下交互に巻き回すブレード方式、一方の繊維を巻き回した上から他方の繊維を巻き回すスパイラル方式などがあり、補強用繊維が互いに密着した形状や、補強用繊維が互いに間隔をおいている形状があるが、特に指定はない。

【0034】ゴムホースの加硫方法としては乾熱下での加硫と水蒸気下での加硫があり、通常、150℃～160℃で30分～1時間で行うが、加硫方法、加硫時間および加硫温度などの条件は適宜選択すればよい。

【0035】本発明のホースにおいては、補強繊維に触れる状態で塩素化ポリエチレン系ゴムまたはエピクロルヒドリン系ゴムが配置されていればよく、内層ゴムと外層ゴムの種類が異なっても支障はない。例えば、パワーステアリングホースの場合には、未加硫のNBRゴム組成物の内管上に補強用繊維を2重に編組し、その上に未加硫の塩素化ポリエチレン系ゴムを被覆したのち、加硫される。

【0036】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明の構成および効果をより具体的に説明する。なお、以下の実施例における各測定値は下記の方法により求めたものである。

（1）接着処理剤付着量

JIS L 1017 (1995) のディップピックアップ法により求めた。

（2）接着力

A. 塩素化ポリエチレンゴム

| <ゴム配合処方> | (部) |
|--------------|------|
| 塩素化ポリエチレンゴム | 100 |
| MDCA | 2.5 |
| TCA | 1.5 |
| MgO #150 | 10.0 |
| カーボンブラック SRF | 50.0 |
| アデカサイザー C-9N | 30.0 |

ここで、MDCAとは2-メルカプトベンゾチアゾールのジシクロヘキシルアミン塩を表す。

B. 塩素化ポリエチレンゴム

| <ゴム配合処方> | (部) |
|----------|-----|
|----------|-----|

| | |
|------------------------|------|
| エピクロルヒドリンゴム (CHC) | 100 |
| ステアリン酸 | 2.0 |
| カーボンブラック FEF | 40.0 |
| MgO | 3.0 |
| CaCO ₃ | 3.0 |
| TTCA | 0.9 |
| サントガード (Santogard) PVI | 1.0 |
| NBC | 1.0 |

ここで、TTCAとは2,4,6-トリメルカブト-S-トリアジンを、NBCとはニッケルジブチルジチオカルボネート (Nickel dibutyl dithiocarbonate) を表す。直径10cm、長さ6cmのアルミニウム製のパイプに内側ゴムとして上記配合の未加硫ゴムを貼り付け、その上に処理コードを隙間がないように巻きつけ、その上に外側ゴムとして内側ゴムと同一の配合物の未加硫ゴムを貼り付けてコード・ゴム複合体とした後、ラッピングクロス (東レ (株) 製) を巻き付け、蒸気釜中にて150℃で30分間加硫した。放冷後、ラッピングクロスを取り除き、コード・ゴム複合体をアルミニウム製パイプから剥がし取り、コードと水平方向に幅1インチに切ってタンザク状の試験片とし、JIS K 6301 (1995) に基づき、処理コードと外側ゴムの界面を50cm/m inの速度で剥離し、1インチあたりの剥離力を測定した。

(3) コードの硬さ

ガーレー曲げ指数を指標とした。試料を20℃、65% RTの温調室に24時間以上放置した後、繊維を1.5インチ長に切断し、JIS L 1096 (1995) のガーレー曲げ試験法に準拠し、コードゲージを幅と置き換え、繊維1本の曲げ剛性を測定した。値が小さいほど柔軟であることを表す。

(4) ゴム中のコードの強力保持率

厚さ1mmの前記配合ゴムのシート2枚の間に処理コードを平行に並べて挟み、150℃で50分間プレス加硫をおこない、コード・ゴム複合体を作成した。該、コード・ゴム複合体を乾熱オーブン中に700時間放置した後の残存強力を測定し、劣化後強力を得た。処理コード強力T₀、劣化後コード強力T₁から、T₁/T₀を計算し、百分率で表し、強力保持率とした。コード強力は、JIS L 1017 (1995) によって測定した。すなわち、コードを20℃、65% RTの温調室で24時間以上放置した後、20℃、65% RTの温調室で“テンション”を使用して測定した。

(5) ホースの柔軟性

上記の接着効率評価に記載のゴム配合物を押し出し機で押し出して内管とし、その上に処理コードを密にブレード編組し、その外側に内管ゴムと同一の配合物を外管として押し出し、被覆した。それを長尺巻取成形し、150℃で30分の蒸気缶加硫を行い、内径16mm、外径24mmのホースを作成した。ホースを長さ300mmに切り、

該ホースの両端を両手で持ってホースを曲げ、曲がるものと「○」、曲がらないものまたは折れ曲がってしまうものを「×」と評価した。

(6) ホース接着ゴム付き

J I S K 6330-6 (1998年) により、加硫したあとのホースを幅1インチのリング状に切断して試験片とし、処理コードと外側ゴムの界面を50cm/m inの速度で剥離した。剥離面を目視し、繊維へのゴムの付着状態が極めて良好なものを「○」、良好なものを「○」、悪いものを「×」とした。

【0037】[実施例1] 9.8%硫酸相対粘度が3.70のナイロン66 (N66) を溶融紡糸し、延伸した1260デニール204フィラメントの原糸2本を引き揃え、1mあたり50回のS摺りを施して未処理コードとした。アルカリ触媒の存在下で、“スミカノール700” (登録商標、住友化学工業(株) 製、ノボラック型RF縮合体) / ホルマリンを固形分重量比87/13の割合で混合し、2時間熟成することにより固形分濃度

6.5%のRF初期縮合物を得た。一方、アクリロニト*

* リループタジエン共重合体ゴムラテックス (NBRラテックス) 100部に対し、28%アンモニア水10部を混合した。次に、上記混合ラテックス100部に対し、上記RF初期縮合物18部を混合し、24時間熟成することにより、固形分濃度20重量%のRF-Lを調製した。このRF-Lを水にて希釈し、固形分濃度15%のものを処理剤として使用した。コンピュータ処理機(リッヅラー社製)を用いて、未処理コードを前記RF-L(第1接着処理剤)に浸漬し、130°Cで100秒間10乾燥し、続いて230°Cで40秒間熟処理した。さらに、前記第1処理剤と同様の組成からなるRF-L(第2接着処理剤)に浸漬し、130°Cで100秒間乾燥し、続いて230°Cで60秒間熟処理することによる2浴処方で接着処理を施した後、コードの柔軟化処理を行ない、得られた処理コードをワインダーで巻き取った。評価結果を表1に示した。

【0038】

【表1】

| | 実施例 1 N B R | 実施例 2 N B R | 実施例 3 C N B R | 実施例 4 C N B R | 実施例 5 V P / S B R | 比較例 1 C R | 比較例 2 C S M | 比較例 3 |
|--------------------|----------------|----------------|------------------|------------------|----------------------|--------------|----------------|-------|
| ゴムラテックスの種類 | | | | | | | | |
| アクリロニトリル含有量 / % | 3.3 | 2.7 | 3.3 | 4.0 | 3.9 | 0 | 0 | 0 |
| 接着処理液付着 / % | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 |
| 接着力 (Aゴム) / N/inch | 6.0 | 4.5 | 6.5 | 6.0 | 4.5 | 1.0 | 2.0 | 2.0 |
| 接着力 (Bゴム) / N/inch | 8.0 | 7.0 | 9.0 | 7.0 | 5.0 | 1.0 | 2.0 | 2.5 |
| コードの硬さ / mg | 3,200 | 2,600 | 3,300 | 2,700 | 5,500 | 3,200 | 6,000 | 8,000 |
| ゴム中の強力保持率 / % | 7.0 | 7.0 | 7.4 | 7.5 | 4.5 | 7.2 | 4.4 | 4.0 |
| ホース接着 (Aゴム) ゴム付き | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | × | × | × |
| ホース接着 (Bゴム) ゴム付き | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | × | × | × |
| ホースの柔軟性 (Aゴム) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |
| ホースの柔軟性 (Bゴム) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |

表1中、ゴムラテックスの種類の項の略号は、N B R : アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムラテックス、C N B R : カルボキシル基変性アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムラテックス、V P : ビニルピリ

50 ジンースチレン-ブタジエン共重合体ゴムラテックス、S B R : スチレン-ブタジエン共重合体ゴムラテックス、C R : クロロブレン系ゴムラテックス、C S M : クロルスルホン化ポリエチレン系ゴムラテックスをそれぞ

れ表す。また、表1中、Aゴム：塩素化ポリエチレンゴム、Bゴム：エピクロルヒドリンゴムをそれぞれ表す。表1の結果から明らかのように、実施例1のゴム補強用繊維の製造方法では塩素化ポリエチレンゴムおよびエピクロルヒドリンゴムとポリアミド繊維との接着性がきわめて良好な繊維補強ゴム製品を効率的に製造することができる。

【0039】[実施例2～4]表1に記載したようにNBRラテックスのアクリロニトリル含有量を変更したもの、NBRラテックスをカルボキシル基変性NBRラテックスに変更し、それ以外については、全て実施例1と同様の操作を行ない、得られた処理コードの評価結果を表1に併記した。

【0040】[実施例5]実施例1のRFL固体分100部に対して“デナボンド”（登録商標、ナガセ化成（株）製、クロロ変性レゾルシン）を20部添加したRFLを用いた以外については、全て実施例1と同様の操作を行ない、得られた処理コードの評価結果を表1に併記した。表1の結果から明らかのように、実施例5のゴム補強用繊維の製造方法では塩素化ポリエチレンゴムおよびエピクロルヒドリンゴムとポリアミド繊維との接着性がきわめて良好な繊維補強ゴム製品を効率的に製造することができる。

【0041】[比較例1～3]RFL中のゴムラテックスの種類を表1に記載したとおりに変更した以外については、全て実施例1と同様の操作を行ない、得られた処理コードの評価結果を表1に併記した。比較例1のラテックスは、“ニッポール2518FS”（登録商標、日本ゼオン（株）製、VPラテックス）と“ニッポールLX112”（登録商標、日本ゼオン（株）製、SBRラテックス）を固形分重量比50/50の割合で混合した混合ラテックスを用い、比較例2は“ネオブレン650”（登録商標、デュポン・ダウ・エラストマー・ジャパン（株）製、CRラテックス）、比較例3は“CSM450”（登録商標、住友精化（株）製、CSMラテックス）を用いた。

*テックス）を固形分重量比50/50の割合で混合した混合ラテックスを用い、比較例2は“ネオブレン650”（登録商標、デュポン・ダウ・エラストマー・ジャパン（株）製、CRラテックス）、比較例3は“CSM450”（登録商標、住友精化（株）製、CSMラテックス）を用いた。

【0042】[実施例6]25℃のオーバルフエノール中で測定した極限粘度が0.95でカルボキシル基末端量が17当量/トンのポリエチレンテレフタレート

10 (PET)を溶融紡糸、延伸した1500デニール360フィラメントを、1mあたり100回のS撚りを施して未処理コードとした。アルカリ触媒の存在下で、“スマカノール700”（登録商標、住友化学工業（株）製、ノボラック型RF縮合体）/ホルマリンを固形分重量比87/13の割合で混合し、2時間熟成することにより固形分濃度6.5%のRF初期縮合物を得た。一方、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムラテックス（NBRラテックス）100部に対し、28%アソニア水10部を混合した。次に、上記混合ラテックス20 100部に対し、上記RF初期縮合物18部を混合し、24時間熟成することにより、固形分濃度20重量%のRFLを調製した。このRFLを水にて希釈し、固形分濃度15%のものを処理剤として使用した。コンピュータ処理機（リッジラー社製）を用いて、未処理コードを前記RFLに浸漬し、130℃で100秒間乾燥し、続いて240℃で60秒間熱処理した後、コードの柔軟化処理を行ない、得られた処理コードをワインダーで巻き取った。評価結果を表2に示した

【0043】

【表2】

| ゴムラテックスの種類 | 実施例 6 | | | 実施例 7 | | | 実施例 8 | | | 実施例 9 | | | 比較例 4 | | | 比較例 5 | | | 比較例 6 | | |
|--------------------|-------|-------|---------|---------|---------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| | N B R | N B R | C N B R | C N B R | C N B R | V P / S B R | C R | C S M | C R | C S M | C R | C S M | C R | C S M | C R | C S M | C R | C S M | C R | C S M | |
| アクリロニトリル含有量 / % | 3.3 | 2.7 | 3.3 | 4.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 接着処理液付着 / % | 3.3 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | |
| 接着力 (Aゴム) / N/inch | 6.5 | 6.0 | 7.0 | 6.0 | 6.0 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | |
| 接着力 (Bゴム) / N/inch | 7.5 | 7.5 | 9.0 | 7.5 | 7.5 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | |
| コードの硬さ / mg | 1,200 | 1,200 | 1,000 | 1,400 | 1,400 | 1,400 | 1,400 | 1,400 | 1,400 | 1,400 | 1,400 | 1,400 | 1,400 | 1,400 | 1,400 | 1,400 | 1,400 | 1,400 | 1,400 | 1,400 | |
| ホース接着 (Aゴム) ゴム付き | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| ホース接着 (Bゴム) ゴム付き | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| ホースの柔軟性 (Aゴム) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| ホースの柔軟性 (Bゴム) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |

表2の結果から明らかなように、実施例6のN B Rラテックスを用いることにより、塩素化ポリエチレンゴムやエピクロルヒドリンゴムとポリエステル繊維との接着性がきわめて良好で、柔軟な補強ゴム製品を効率的に製造することが 50

できる。

【0044】【実施例7～9】表2に記載したようにN B Rラテックスのアクリロニトリル含有量を変更したものの、N B Rラテックスをカルボキシル基変性N B Rラテックスに変更し、それ以外については、全て実施例6と

同様の操作を行ない、得られた処理コードの評価結果を表2に併記した。表2の結果から明らかのように、実施例7~9のNBRラテックスおよびカルボキシル基変性NBRラテックスを用いることにより、塩素化ポリエチレンゴムやエピクロルヒドリンゴムとポリエステル繊維との接着性がきわめて良好で、柔軟な補強ゴム製品を効率的に製造することができる。

【0045】 [比較例4~6] RFL中のゴムラテックスの種類を表2に記載したとおりに変更した以外については、全て実施例6と同様の操作を行ない、得られた処理コードの評価結果を表2に併記した。比較例4のラテックスは、“ニッポール2518FS”（登録商標、日本ゼオン（株）製、VPLラテックス）と“ニッポールLX112”（登録商標、日本ゼオン（株）製、SBRラテックス）を固形分重量比50/50の割合で混合した混合ラテックスを用い、比較例5は“ネオプレン650”（登録商標、デュポン・ダウ・エラストマー・ジャパン（株）製、CRラテックス）、比較例6は“CSM450”（登録商標、住友精化（株）製、CSMラテックス）を用いた。

【0046】 [実施例10] 25℃のo-クロルフェノール中で測定した極限粘度が0.95でカルボキシル基末端量が17当量/トンのポリエチレンテレフタレート（PET）を溶融紡糸、延伸し、巻取る前に、“デナコールEX313”（登録商標、ナガセ化成工業（株））*

*製、グリシジルエーテル型ポリエポキシド）を水に分散した固形分濃度50重量%の水分散液を付与して230℃のローラーで加熱してから巻き取った1500デニール360フィラメントの原糸2本を引き揃え、1mあたり100回のS捻りを施して未処理コードとした。アルカリ触媒の存在下で、“スミカノール700”（登録商標、住友化学工業（株）製、ノボラック型RF縮合体）／ホルマリンを固形分重量比87/13の割合で混合し、2時間熟成することにより固形分濃度6.5%のRF初期縮合物を得た。一方、アクリロニトリル-タジエン共重合体ゴムラテックス（NBRラテックス）100部に対し、28%アンモニア水10部を混合した。次に、上記混合ラテックス100部に対し、上記RF初期縮合物18部を混合し、24時間熟成することにより、固形分濃度20重量%のRFLを調製した。このRFLを水にて希釈し、固形分濃度15%のものを処理剤として使用した。コンピュートリータ処理機（リツツラー社製）を用いて、未処理コードを前記RFLに浸漬し、130℃で100秒間乾燥し、続いて240℃で60秒間熱処理した後、コードの柔軟化処理を行ない、得られた処理コードをワインダーで巻き取った。評価結果を表3に示した

【0047】

【表3】

| | 実施例 10 | 実施例 11 | 実施例 12 | 実施例 13 | 実施例 7 | 実施例 8 | 実施例 9 |
|-----------------------|--------|--------|---------|---------|--------|-------|-------|
| ゴムラテックスの種類 | N B R | N B R | C N B R | C N B R | VP/SBR | C R | C S M |
| アクリロニトリル含有量 / % | 3 3 | 2 7 | 3 3 | 4 0 | 0 | 0 | 0 |
| 接着力処理液付着 / % | 2 . 0 | 2 . 0 | 2 . 0 | 2 . 0 | 2 . 0 | 2 . 0 | 2 . 0 |
| 接着力 (A ゴム) / N/inch | 3 5 | 3 0 | 4 0 | 3 5 | 5 | 1 0 | 1 0 |
| 接着力 (B ゴム) / N/inch | 4 0 | 4 0 | 5 0 | 4 0 | 1 0 | 2 0 | 1 5 |
| コードの硬さ / mg | 2,300 | 2,400 | 2,500 | 2,100 | 2,500 | 5,000 | 4,500 |
| ホース接着力 (A ゴム) ゴム付き | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | × |
| ホース接着力 (B ゴム) ゴム付き | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | × |
| ホースの柔軟性 (A ゴム) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |
| ホースの柔軟性 (B ゴム) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |

表3の結果から明らかなように、実施例10のNBRラテックスおよびカルボキシル基変性NBRラテックスを用いることにより、塩素化ポリエチレンゴムやエピクロルヒドリンゴムとポリエステル繊維との接着性がきわめて良好で、柔軟な補強ゴム製品を効率的に製造すること

ができる。

【0048】 [実施例11~13] 表3に記載したようにNBRラテックスのアクリロニトリル含有量を変更したもの、NBRラテックスをカルボキシル基変性NBRラテックスに変更し、それ以外については、全て実施例

21

10と同様の操作を行ない、得られた処理コードの評価結果を表3に併記した。表3の結果から明らかなように、実施例11～13のNBRラテックスおよびカルボキシル基変性NBRラテックスを用いることにより、塩素化ポリエチレンゴムやエピクロルヒドリンゴムとポリエステル繊維との接着性がきわめて良好で、柔軟な補強ゴム製品を効率的に製造することができる。

【0049】 [比較例7～9] RFL中のゴムラテックスの種類を表3に記載したとおりに変更した以外については、全て実施例6と同様の操作を行ない、得られた処理コードの評価結果を表3に併記した。比較例7のラテックスは、“ニッポール2518FS”（登録商標、日本ゼオン（株）製、VPLラテックス）と“ニッポールLX112”（登録商標、日本ゼオン（株）製、SBRラテックス）を固形分重量比50/50の割合で混合した*

22

*混合ラテックスを用い、比較例8は“ネオブレン650”（登録商標、デュポン・ダウ・エラストマー・ジャパン（株）製、CRラテックス）、比較例9は“CSM450”（登録商標、住友精化（株）製、CSMラテックス）を用いた。

【0050】

【発明の効果】本発明の補強ゴム製品の製造方法によれば、ゴムと繊維との間の接着性がすぐれ、柔軟な補強ゴム製品を効率的に製造することができ、得られた補強ゴム製品は、動力伝達ベルト、搬送用ベルトおよびゴムホースなど、なかでもラジエーターホース、ヒーターホース、パワーステアリングホースおよび燃料ホースなどの自動車ホースに適用した場合にすぐれた性能を発揮する。